



Japanese Patent Kokai No. 54-15994

RECEIVED

SEP 25 2001

Title : Preparation method of polymer having long branched chain TC 1700

This invention relates to a preparation method of polymer having long branched chain. The long branched chain has improved flowability in the low temperature.

Almost organic metal compound is conjugated diene or polymer initiator is prepared polymer with monomer containing copolymerized vinylidene unit.

In condition of the polymerization, the polymer having broad viscosity was synthesized. However, the polymer having high mooney viscosity has a low processability. To solve this processability, it was prepared the polymer having uncured low flowability when it having low mooney viscosity

The present invention provides a preparation method of polymer having long branched chain. The present invention also provides a preparation method of a radiation polymer. Further, the present invention provides a preparation method by conjugated diene polymer using organic metal initiator with or without flowability in the low temperature.

The polymer was processed easily and has a low flowability in the low temperature at the uncured.

A monomer used this invention is hydrocarbon such as a vinyl-substituted aromatic compound containing conjugated diene. The conjugated diene has carbon atom containing 4 to 12 per 1 molecule, preferably, 4 to 8.

Japanese Patent Laid-open
No. 54-15994

서판 ; 서판소 55-012146

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭54-15994

⑪Int. Cl.²
C 08 F 12/00
C 08 F 8/42
C 08 F 36/00

識別記号

⑫日本分類
26(3) F 113

庁内整理番号
7442-4J
6779-4J
7102-4J

⑬公開 昭和54年(1979)2月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭枝分れ重合体の製造方法

⑮特 願 昭51-123372

⑯出 願 昭51(1976)10月14日

優先権主張 ⑰1962年8月9日⑱アメリカ国

(US)⑲215773

⑳発 明 者 ロバート・ポール・ゼリンスキ
アメリカ合衆国オクラホマ州パ
ートルスビル・サウス・エルム
1653番

㉑発 明 者 ヘンリー・リー・シー
アメリカ合衆国オクラホマ州パ
ートルスビル・メドウ・レーン
1406番

㉒出 願 人 フィリップス・ペトロリウム
・コンパニー
アメリカ合衆国オクラホマ州パ
ートルスビル(番地なし)

㉓代 理 人 弁理士 浅村成久 外1名

明 細 書

1 発明の名称

枝分れ重合体の製造方法

2 発明の要旨を説明

本発明は、低い枝分れを有する重合体を製造する方法に関するものである。枝分れ重合体は、冷たい媒体にたいして改良された溶解性を有する。

多くの種の有機金属化合物は、特に共役ジエンのみで、あるいは、共役ジエンと共役ジエンと共役ジエンを製造するための既知の重合剤である。通常、重合条件は、調整され、広い範囲の粘度の重合体を製造できる。しかし、比較的高いムーネイ値を有する重合体は、加工するのがしばしば困難である。その加工性を改良するためにより低いムーネイ値の重合体が製造される場合、このような重合体は、未硬化状態で溶解性を有する傾向を有する。これは、ポリブタジエン、ポリイソプレン等のことを共役ジエン重合体に対しては特に真実である。これらの重合体は、通常、そのムーネイ値が1以下(2/2でM₁-M₂)である場合に溶解性の問題を有する。

共役ジエン類およびその類のビニリデン含有単量体の重合体が、製造され、したがってそれらは、いずれにしても低粘度を受け取る傾向をほとんど示さないが、以前の方法によつて製造された類似のムーネイ値の重合体よりも良い加工性を有することを見出した。これらの利点は、加硬化物の物理的性質を犠牲にしないで実現される。従つて、本発明においては枝分れ重合体はオルガノモノリタウム開始剤の存在下で共役ジエンあるいはビニリデン置換芳香族化合物を重合させることによつて製造され、重合体中の一方の末端に活性リタウム原子を含む重合体を製造する。このリタウム末端重合体は、シリコンテトラハライドまたはシリコンハロゲン化合物と反応し、重合体中の活性リタウム原子を不活性なシリコンハロゲン化合物と反応させる。その結果は、リタウム末端重合体と反応する多量に活性シリコンハロゲン化合物によつて形成される板から放射される比較的低い粘度を有する重合体を生ずる。便利のため、われわれはこれらの重合体を「放射」重合体と呼ぶ。

本発明は、枝分れを有する重合体を製造する方法を提供する。本発明は、また、放射重合体を製造する方法を提供する。本発明はまた、重合体が既知の重合体である限り、重合体の重合度が低いより高方法で重合開始剤を用いて共役ジエン重合体を製造する方法を提供する。前記重合体は、容易に加工できるか、未硬化状態で低粘度にする傾向が非常に少ない。本発明の重合体を製造するために用いられる重合体には共役ジエンあるいはビニル置換芳香族化合物のとき炭化水素がある。共役ジエンは通常、1分子当たり4乃至12炭素原子を含む。好ましくは4乃至8炭素原子を含む。このような化合物の例には、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ビペリレン、3-ブチル-1,3-ブタジエン、フエニル-1,3-ブタジエンなどがある。ビニル置換芳香族化合物にはスチレン、1-ビニルナフタレン-2-ピコルナフタレンおよび、組合された置換基中の炭素原子の総数が一般に12より大きくはないこれらの物質の、アルキル、シクロアルキル、アリー

ロ-ブチルリチウム、ロ-ペンチルリチウム、フエニルリチウム、ナフチルリチウム、ロ-トリルリチウム、シクロヘキシルリチウム、エイコシルリチウムなどがある。

用いられる開始剤の量は、最終生成物の所望の分子量によつて変化する。私たちは、形成された重合体が比較的低いムーネイ値、たとえ3以下であるように重合を行わせるのが好ましい。これらの比較的低いムーネイ値のゴムから液体まで、範囲の重合体は、所望ならば、開始剤水素の適当な割合によつて得られる。1000乃至約20,000までの範囲の分子量を持つ液体重合体は、通常1000の単量体当りの5乃至100ミリモル (mmol) の範囲の開始剤水素を用いて容易に製造され得る。この範囲以下の開始剤水素、たとえば、0.25 mmolあるいはそれ以下が用いられ、高分子量の半固体乃至固体の重合体を製造することができる。私たちの発明の開始剤水素は、通常1000の単量体当り1乃至40ミリモルの範囲にある。

重合は、通常-100乃至+150℃の範囲で、

ル、アルカリル、およびアラキル誘導体がある。このような置換重合体の例には、3-メチルブタジエン、4-メチルブタジエン、4-シクロヘキシルブタジエン、4-ドデシルブタジエン、2-エチル-4-ペンチルブタジエン、4-ロ-トリブタジエン、4-(4-フエニル-ロ-ブチル)ブタジエンなどがある。共役ジエンおよびビニル置換芳香族化合物は、それだけであるいは混合物として重合させ、亦重合体あるいはブロンク共重合体を形成することが出来る。本発明の方法のために好ましい単量体には、ブタジエン、イソプレンおよびスチレンがある。好ましい重合体は、共役ジエンが大部分に存在するものである。

前記重合体は、単量体あるいは単量体とオルガノモノリチウム化合物とを接触させることによつて製造される。これらの化合物の好ましい類は、式 R_2Li (但し、式中 R は、より高分子量の開始剤が用いられうるが、1乃至20炭素原子を含む脂肪族、環状脂肪族、および芳香族基から成る所から成る炭化水素基である) によつて置換され得る。これらの開始剤の具体例には、メチルリチウム、

好ましくはロ-ブチル乃至ロ-ドデシルの範囲で行われる。種々の例には、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、イソオクタン等のごとき炭化水素が用いられ得る。これらの開始剤は、通常1分子に4乃至10炭素原子を含むパラフィン、シクロパラフィンあるいは芳香族である。得られる重合体は、水あるいはアルコールのごとき中に存在する任意の不純物が、形成されるリチウム末端重合体の量を減少させる傾向があるけれども、リチウム原子が一方の端にある分子の非常に高い百分率を含む。

重合終了後、~~重合体は、通常、水、アルコール、またはシロコンテトラハイドライドまたはトリハロシランが、重合体から除去され、重合体に加えられる。この要領は、水、あるいはアルコールのごとき任意の物質が、重合体中に存在するリチウム原子を不活性化し、かつ(あるいは)それを取り除くために加えられる場合に用いられ得る。通常、この反応にはより高い温度、たとえば室温乃至250℃およびそれ以上が~~
シリコンテトラハイドライドまたはトリハロシランが、重合体から除去され、重合体に加えられる。この要領は、水、あるいはアルコールのごとき任意の物質が、重合体中に存在するリチウム原子を不活性化し、かつ(あるいは)それを取り除くために加えられる場合に用いられ得る。通常、この反応にはより高い温度、たとえば室温乃至250℃およびそれ以上が

重合体は、通常、水、アルコール、またはシロコンテトラハイドライドまたはトリハロシランが、重合体から除去され、重合体に加えられる。この要領は、水、あるいはアルコールのごとき任意の物質が、重合体中に存在するリチウム原子を不活性化し、かつ(あるいは)それを取り除くために加えられる場合に用いられ得る。通常、この反応にはより高い温度、たとえば室温乃至250℃およびそれ以上が

シリコンナトリクロライド、シリコンナトリ

マイト、およびシリコンナトリオキサイドの

ときシリコンナトリハライドとトリフルオロシラン、

トリクロロシラン、トリクロロエチルシラン、

トリプロモベンジルシラン等のときトリハロ

シランとが好ましい。

一般に、用いられる多官能性シリコン

ハライド処理試薬の量は、重合体中に存在

するリチウムにたいして0.1乃至1.5当量の

範囲の処理試薬である。1当量の処理

剤が、最大の枝分れにたいして最適である。

より大量では、末端の反応性基あつては枝分

れの代りに結合を含む重合体の製造を増加

する。処理剤とリチウム含有重合体とが等

量用いられる場合には、最終生成物は、重合

体試薬が処理剤の各反応部位の端と結合し

ている枝分れ重合体を合て。

好ましい。100%以上の反応が急速な反応のためには好ましい。このように条件下では、反応は、物質が配合されると直ぐに起り、その時間、全く短かい。たとえば1分乃至1時間の範囲にある。より長い反応時間がより低い温度で必要である。

リチウム末端重合体と反応する多官能性シリコンハライドは、重合体中のリチウム-炭素結合と反応し、その結果として結合の所でその重合体に試薬を結合せよとすることが出来る。少なくとも1個の反応性部位を含まなければならぬ。このために水、アルコール、酸などのとき活性基原子を含む化合物は、このように化合物が水素とリチウム原子を置換し、所望の結合を生じないために、避けられなければならない。しかしながら、比較的少量の活性基を含む化合物は、結合を生じ得る反応性部位が十分存在し、活性基によって製造される不活性の効果を補うならば、用いられ得る。用いられ得る範囲は、

多官能性シリコンハライドの量が、リチウム含有重合体中のすべてと反応するには不十分である場合には、最終生成物は、比較的長い分子量の重鎖型重合体とより高い分子量の枝分れ重合体との混合物である。リチウム末端重合体と多官能性シリコンハライドとの反応が、重合体の固有粘度とムーネイ値とを増加し、その

範囲にたいする傾向を減少する場合に、その方法は、架橋を含まず、生成物は容易に加工できる。

本発明の要旨として、それが直接回収される場合には、30%以上のムーネイ値。たとえば、30%あるいはそれ以上のムーネイ値を有するようにリチウム末端重合体が製造され得る。次に、この生成物は、抑えられていない重合体試薬を多量に用いて処理することによって得られる枝分れ重合体と配合される。このように配合物は、重合体試薬のほんの1部分だけが反応するより不十分な量の多官能性シリコンハライドで比較的長いムーネイ値を有するまで重合されたリチウム末端重合体を処理することによって得られる。

重合体が、多官能性化合物と反応した後、それ

らば、アルコールあるいは酸あるいはアルコールと水との混合物あるいは混合物あるいは類似の試薬のとき活性基を含む物質で処理することによって回収される。

最終生成物の性質は、出発物質の分子量と多官能性シリコンハライドの量および量とを決定することによって可成り変化する。この方法で製造された長い枝を含む生成物は、その他の型の重合体と配合され、改良された性質を有する組成物を得ることが出来る。たとえば、本発明の長鎖枝分れ重合体は、本質的に直鎖形のシス-ポリブタジエンと配合し、そのシス-ポリブタジエンの固有粘度を減少することができる。固有粘度にかける改良は、非常に少量の処理剤によって得られる。100%の重合体量りの値で扱われる用いられた量は、適宜小さい。この方法で扱われた量は、勿論用いられる特定の範囲に依存するが、一般に重合体100%当たり1重量部より小さく、重々、0.5重量部あるいはそれ以下の多官能性シリコンハライド。所望の結果を得るために十分である。該体から非常に低いムーネイ値までの範囲の重合体は、任意の低粘度

れがあるが、良い加工と加硫との性質を有するを
らね、非常に少量でゴムに混入され得る。ブタジ
エンとステレンとで得られることとブロンク共重
合体は、この方法で製造される時、通常高い強度
物の引つ張り強さを有する。この重合体の強度低
れは著しく減少するため、ゴムゴムになるように
油を混入して、良い物理的性質を有するより
低いコストのエラストマーを有することである。
油混同放射ブタジエンは、無視できる低強度と
良い加工性とを有す。

本発明の利点をさらに説明するために、次の例
が示される。ここで与えられた条件と割合と
は説明のためだけである。

実施例 1

ブタジエンとステレンの重合体は、次の割合に従って製
造された。すなわち、
ブタジエン 50重量部
ステレン 50重量部
トリエチルアルミニウム 0.1重量部
ブタジエンとステレンの重合体は、次の割合に従って製
造された。すなわち、
ブタジエン 50重量部
ステレン 50重量部
トリエチルアルミニウム 0.1重量部
ブタジエンとステレンの重合体は、次の割合に従って製
造された。すなわち、
ブタジエン 50重量部
ステレン 50重量部
トリエチルアルミニウム 0.1重量部

実施例 2

二種の放射状ブタジエン重合体は、1000
部のシクロヘキサン中に100重量部のブタジエン
と開始剤としてブチリチウムを用いることによ
りて製造された。最初の試験では、開始剤水率
では1.7ミリモルであり、次の試験では2.8で
あつた。各場合の重合温度は、225°Fであり時
間は4時間であつた。

両方の試験は、重合器中でメタルトリクロロ
ランでさらに処理された。最初の試験では処理剤
の量は、1.3ミリモル（0.63ミリモルあるいは
0.04ミリモル）であり、一方次の試験ではその量
は2.2ミリモル（0.73ミリモルあるいは0.1
モル）であつた。これらの単位は、100部の単
体を基準とする。40時間後、ムーネイ値（212
°Fで測定）は9.6を有する重合体が最初の試
験から回収され、次の試験では14時間後23
ムーネイの重合体が回収された。これらの重合体
は、それらのトルエン溶液の50/50割合で
配合されムーネイ値38の重合体を生成する。

次のデータでは、無放射重合体では重合開
始剤としてブチリチウムによつて製造されるが、

多機能開始剤では処理されない直鎖状ブタジ
エンと比較される。また市販のオルガノリチウ
ムによつて開始されたブタジエンも比較のため
に示される。

三種の重合体は、すべて実施例2の処法を用
いて配合された。

	放射状ブ タジエン	直鎖状ブ タジエン	市販ブ タジエン
試料ムーネイ（212°Fでの測定）	34.0	31.5	33
低粘度、ガラス板法	2.35	4.30	7.44
配合物ムーネイ（212°Fでの測定）	32.7	32.2	40.3
250°Fで押し出し			
インチ/分	25.3	43	33
秒/分	118	137	89
見張り（ガーベ）	12	10	24

三種類の重合体は、すべて307アで30分間硬化され、良好で実質的に等しい物理的性質を有する事を見出した。前記のデータは、放射重合体が低融性抗燃性および押し出し可能性においてその他の2種類よりも優れている事を示す。

実施例 2

1,3-ブタジエンとスチレンとの共重合体は、次の処方を用いて製造された。

	重量部
ブタジエン	7.5
スチレン	2.5
シクロヘキサン	1000
テトラヒドロフラン	1.5
ニ-ブチルリチウム	可 変
硬化率、%	100
時 間	3
温 度、ア	122

テトラヒドロフランは、でたらめに共重合を起すために加えた。重合の完了後、処理剤を加え、反応混合物を2時間以上の間、22アに維持した。1系列の実験では、重合を停止させ、多機能性処理剤を用いて過剰のイソプロピルアルコールを加えることによつて重合体を回収した。処理剤と重合体とを用いる実験では、重合体は、前の実験例に記述のごとくアルコールで凝固することによつて実質的に回収された。開始剤水準、処理剤および重合体の性質は、次の表に示される。

実験 番号	開始剤 水準 (mm)	処 理 剤	薬剤量 (mm) (1)	固 有 粘 度 (2)	ムーネイ (2/2ア でのML-4)	低温流れ (g/分)
1	1.1	な し		2.23	110	2.2
2	1.2	な し		1.75	52	6.1
3	1.3	SiCl ₄	0.8	2.16	94	0
4	1.4	な し		1.58	32	9.4
5	1.4	SiCl ₄	0.9	2.22	98	0
6	1.5	な し		1.30	14	21.5
7	1.5	SiCl ₄	1.0	1.97	70	0
8	1.6	な し		1.13	9	19.8
9	1.6	SiCl ₄	1.1	1.77	56	0
10	1.8	な し		1.06	6	22.6
11	1.8	SiCl ₄	1.3	1.83	54	0.3
12	1.9	SiCl ₄	1.4	1.66	45	0.3
13	2.0	SiCl ₄	1.5	1.66	39	0.3

(1) 単量体100部当りのミリ当量

(2) すべての重合体はゲルを含んでいなかった

前記のデータは、種々の粘度の重合体が、低粘度流れと高粘度とすることにより開始剤水準と処理剤との選択によつて製造され得ることを示す。実験1は、処理剤を用いることにより低粘度流れの間隔が非常に高い粘度の重合体にさえも存在することを示す。他方において低ムーネイブムは、より高い開始剤水準と多機能処理剤とを用いることによつて実質的により低い低粘度流れを有するようになり得る（実験1と2）。実験2、4、5、8および9は、処理剤を用いずにより低いムーネイの重合体を製造する試みは生成物の低粘度流れの傾向を増加することを示す。

前記のデータは、標準ゴム試験法が加工性と物理的性質とを決定するため用いられた。ムーネイ粘度は、ASTM D-27-57によつて決定された。固有粘度は、トルエン100cc中の針金の筒の中に0.1gの重合体を置き、その重合体を約2.5cmで24時間放置することによつて決定された。その値をさらに取り除き粘度を算出した。次に、その粘度を2.5cmでメダリヤ型に計測を施し、その粘度計は、トルエンで校正した。

オルガノ・モノリチウム開始剤の存在下に共役ジエンあるいはビニリレン置換芳香族化合物である少くとも1種の単量体を重合させ、得られたリチウム末端重合体と、シリコンテトラハライド化合物またはトリハロシラン化合物の、リチウム末端重合体のリチウムを基準として、0.1〜約1.5当量とを反応させ、これにより前記シリコン化合物と、多数の重合体分子との間の反応により枝分れ重合体を生成させることを特徴とする、枝分れ重合体の製造方法。

代理人
浅村成久
他1名

特開 0654-15994 他
固有粘度は、相対粘度の自然対数を最初の試料の重量で割つて計算される。相対粘度は、重合体溶液の粘度とトルエンのそれとの比である。

他に何も記載しなれば、普通流れは、重合体を3.5プサイの圧力と1.227の傾度で4インチの穴を押し出すことによつて測定された。10分間定常状態に到達させられ、押し出し速度が測定されその値が秒/分の単位で記載された。低粘度流れを決定するガラス板法では、0.450×0.450インチの4個のシリンドーがゴムを圧縮成形板から切り取られ、平均24-27gの2個の3×4インチのガラス板の間に挟みこまれた。円筒はそのガラス板の中心に1.5×2インチの矩形の角に置きそのようにして作られたサンドイッチを160gの3×4インチの鉛板によつて押された。50アに15時間放置後、その押置物は、取り除かれ、円筒と鉛板の板との間の増加した接触面を測定した。記載された低粘度流れは、ゴム円筒とガラス板との最終の接触面と最初の接触面との比である。

1. 特許請求の範囲

~~枝分れ重合体の製造方法~~ 久浅村
成久

手続補正書(方式)

昭和52年 6月14日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭51/ 特許第12372 号

2. 発明の名称

枝分れ重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件の代理人 特許代理人

住所
(氏名)

フイックアス、ペトロケム、カンパニー

4. 代理人

住所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

株式会社フイックアス

電話 (211) 3651 (代表)

氏名

(665) 浅村 成久 様

5. 補正命令の日付

昭和52年 5月31日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の第2ページ及び20ページの添付
(内容に変更なし)

8. 補正の内容

別紙のとおり

シリコンテトラクロライド、シリコンテトラプロ
マイド、およびシリコンテトラアイオダイドのど
きシリコンテトラハライドとトリフルオロシラン、
トリクロロシラン、トリクロロエチルシラン、トリ
プロモペンジルシラン等のどきトリハロシランと
が好ましい。

一般に、用いられる多官能性シリコンハライド処
理試薬の量は、重合体中に存在するリチウムにたい
して0.1乃至1.5当量の範囲の処理試薬である。1
当量の処理剤が、最大の接分れにたいして最適であ
る。より大量では、末端の反応性基あるいは接分れ
の代りに結合を含む重合体の製造を増加する。処理
剤とリチウム含有重合体とが当量を用いられる場合
には、最終生成物は、重合体鎖が処理剤の各反応部
位の一方の端で結合している接分れ重合体を含む。

特開 昭54-15994 (7)

オルガノモノリチウム開始剤の存在下に共役ジ
エンあるいはビニリデン置換芳香族化合物である少
くとも1種の単量体を重合させ、得られたリチウム
末端重合体と、シリコンテトラハイド化合物または
トリハロシラン化合物の、リチウム末端重合体のリ
チウムを基端として、0.1-約1.5当量とを反応さ
せ、これによつて前記シリコン化合物と、多数の重
合体分子との間の反応により接分れ重合体を生成さ
せることを特徴とする、接分れ重合体の製造方法。

代理人 渡 村 成 久
他 / 名

手 続 補 正 書

昭和57年7月7日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和57年特許第12372号

2. 発明の名称

接分れ重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所
氏 名
(名 義)

フィリップス、ペトロリウム、コンパニー

4. 代 理 人

住 所

〒100 東京都千代田区大塚二丁目2番1号

新大塚ビルディング331

電話 (311) 3451 (代)

氏 名

(4499) 渡 村 成 久

(5114) 渡 村 成 久

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明 細 書

8. 補正の内容 別紙のとおり

1. 発明の名称

接分れ重合体の製造方法

2. 発明の詳細な説明

本発明は、接分れ重合体を得る重合体製造す
る方法に関するものである。接分れ重合体は、命
たいたれにたいして反応され反応性を有する、
多くの例の有機金属化合物は、有機共役ジエン
のみで、あるいは、共役性ビニリデン含有単量
体と共役重合体を製造するための開始剤を添加
剤である。通常、重合条件は、調整され、広い
範囲の粘度の重合体を得ることができる。しかし、比較
的に低い粘度を得る重合体は、加工するのが
しばしば困難である。その加工性を改善するた
めにより低い粘度の重合体が製造されることは、
このような重合体は、本発明の目的を達成する
ための必要とする。これは、ポリブタジエン、ポリ
イソプレン等のどき共役ジエン重合体に対して
は特に真である。これらの重合体は、通常、そ
のムーネイ値が30以下(2/25で測定)

である場合に低粘度の傾向を有する。

共役ジエン類およびその他のビニリデン含有単量体の重合体が、製造され、しながつてそれらは、いずれにしても低粘度を受けの傾向をほとんど示さないが、以前の方法によつて製造された類似のモノメーカの重合体よりも良い加工性を有することを次々は見出した。これらの利点は、加硫化合物の物理的性質を破壊しないで実現される。概して、本発明においては重合体はオルゴモノリチウム開始剤の存在下で共役ジエンあるいはビニリデン置換芳香族化合物を重合させることによつて製造され、重合体は一方の末端に活性リチウム原子を含む重合体を製造する。次に、このリチウム末端重合体を、シリコンハロゲン化合物と反応させる。その結果は、リチウム末端重合体と反応する多官能性シリコンハロゲン化合物によつて形成される膜から取り除かれる比較的良い膜を有する重合体を生ずる。便利のため、われわれはこれらの重合体を「液状」重合体と呼ぶ。

これらの物質の、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリル、およびアラルキル誘導体がある。このような置換単量体の例には、 α -メチルステレン、 α - α -プロピルステレン、 α -シクロヘキシルステレン、 α -ドデシルステレン、 α -エチル- α -ペンチルステレン、 α -ポートリスチレン、 α -(α -フェニル- α -ブチル)ステレンなどがある。共役ジエンおよびビニル置換芳香族化合物は、それだけであるいは低粘度として重合させ、ホモ重合体あるいはブロック共重合体を形成するとことが出来る。本発明の方法のために好ましい単量体には、ブタジエン、イソプレンおよびスチレンがある。好ましい重合体は、共役ジエンが大量に存在するものである。

前記重合体は、単量体あるいは単量体とオルゴモノリチウム化合物とを接触させることによつて製造される。これらの化合物の好ましい例は、式(1) (但し、式中Rは、より高分子量の開始剤が用いられうるが、1乃至2の炭素原子を含む脂肪族、環状脂肪族、および芳香族基から成る群

本発明は良い、重合性を有する重合体を製造する方法を提供する。本発明は、また、液状重合体を製造する方法を提供する。本発明はまた、重合体が低粘度をする傾向が非常に少ないあるいはその傾向がないような方法で液状重合体を用いて共役ジエン重合体を製造する方法を提供する。前記重合体は、容易に加工できるが、未硬化状態では低粘度をする傾向が非常に少ない。本発明の重合体は、製造するもので用いられる単量体には共役ジエンあるいはビニル置換芳香族化合物と芳香族炭化水素がある。共役ジエンは通常、1分子あたり1乃至2の炭素原子を含み、好ましくは1乃至2の炭素原子を含む。このような化合物の例には、1、3-ブタジエン、イソプレン、2、3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ビベリレン、3-ブチル-1,3-ブタジエン、フェニル-1,3-ブタジエンなどがある。ビニル置換芳香族化合物にはスチレン、1-ビニルナフタレン-2-ビニルナフタレンおよび、結合された重合体中の炭素原子の総数が一般に1より大きくはないそれ

から成る炭化水素基である)によつて置換される。これらの開始剤の具体例には、メチルリチウム、 n -ブチルリチウム、 n -オクチルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウム、ポートリスチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、エイコシルリチウムなどがある。

用いられる開始剤の量は、最終生成物の所望の分子重によつて変化する。私たちは、形成された重合体が比較的低いムーネイ値、たとえば30以下であるように重合を行わせるのが好ましい。これらの比較的低いムーネイ値のゴムから液体までの範囲の重合体は、所望ならば、開始剤水準の適当な調整によつて得られる。1000乃至約20,000までの範囲の分子重を有する液体重合体は、通常100%の単量体当り約5乃至100ミリモル(mM)の範囲の開始剤水準を用いて容易に製造され得る。この範囲以下の開始剤水準、たとえば、0.25 mM あるいはそれ以下が用いられ、高分子量の単量体乃至固体の重合体を製造することができる。私たちの発明の開始剤水準は、

通常100gの単量体当り1乃至40ミリモルの範囲にある。

重合は、通常-100乃至+150℃の範囲で、好ましくは-75乃至+75℃の範囲の温度で行われる。触媒剤には、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、イソオクタン等のごとき炭化水素が用いられ得る。これらの触媒剤は、通常1分子に4乃至10炭素原子を含むパラフィン、シクロパラフィンあるいは芳香族である。得られる重合体は、水あるいはアルコールのごとき中に存在する任意の不純物が、形成されるリチウム末端重合体の量を減少させる傾向があるけれども、リチウム原子が一方の端にある分子の非常に高い百分率を含む。

重合終了後、シリコンテトラハライドまたはトリハロシランが添加されていない反応混合液に加えられる。これらの薬剤は、水、酸あるいはアルコールのごとき任意の物質が、重合体中に存在するリチウム原子を不活性化し、かつ(あるいは)それを取り除くために加えられる前に加えられる。

製造される不活性の粉末を溜うならば、用いられ得る。用いられ得る処理剤は、シリコンテトラクロライド、シリコンテトラブromide、およびシリコンテトラアイオダイドのごときシリコンテトラハライドとトリフルオロシラン、トリクロロシラン、トリクロロエチルシラン、トリブromopentasilane等のごときトリハロシランが好ましい。

一般に、用いられる多官能性シリコンハライド処理剤の量は、重合体中に存在するリチウムにたいして0.1乃至1.5当量の範囲の処理剤である。1当量の処理剤が、最大の枝分れにたいして最適である。より大量では、末端の反応性基あるいは枝分れの代りに結合を含む重合体の製造を増加する。処理剤とリチウム含有重合体とが等当量用いられる場合には、最終生成物は、重合体鎖が処理剤の各反応部位の一方の端で結合している枝分れ重合体を含む。多官能性シリコンハライド処理剤の量が、リチウム含有重合体鎖のすべてと反応するには不十分である場合には、最終生成物は、比較的低い分子量の直鎖型重合体とより高い分子

ければならない。この反応の温度は、広い範囲にわたって変化することができ、重合のために便利に用いられ得る。通常、この反応にはより高い温度、たとえば室温乃至250℃およびそれ以上が好ましい。100℃以上の温度が急速な反応のためには好ましい。このような条件下では、反応は、物質が配合されると直ぐに起り、その時間は、全く短かい。たとえば1分乃至10時間の範囲にある。より低い反応時間がより低い温度では必要である。

リチウム末端重合体と反応する多官能性シリコンハライド試薬は、重合体中のリチウム-炭素結合と反応し、その際この結合の所でその重合体に試薬を結合させることが出来る。少なくとも3個の反応性部位を含まなければならない。このために水、アルコール、酸などのごとき活性水素原子を含む化合物は、このような化合物が水素とリチウム原子を置換し、所望の結合を生じないために、避けられなければならない。しかしながら、比較的小量の活性水素を含む化合物は、結合を生じ得る反応性部位が十分量存在し、活性水素によつて

重合の枝分れ重合体との配合物である。リチウム末端重合体と多官能性シリコンハライド処理剤との反応が、重合体の固有粘度とムーネイ値を増加し、その低粘度にたいする傾向を減少する場合に、その方法は、無毒を含まず、生成物は容易に加工できる。

本発明の実施として、それが低粘度収される場合には、20以上のムーネイ値、たとえば、50あるいはそれ以上のムーネイ値を有するようになりリチウム末端重合体が製造され得る。次に、この組成物は、抑えられていない重合体混合物を多官能性シリコンハライド処理剤で処理することによつて得られる枝分れ重合体と配合される。このような配合物は、重合体鎖のほんの1部分だけが反応するように不十分な量の多官能性シリコンハライド処理剤で比較的高いムーネイ値を有するまで配合されたリチウム末端重合体を処理することによつてなされ得る。

重合体が、多官能性シリコンハライド化合物と反応した後、それらは、アルコールあるいは酸あ

るいはアルコールと酸との水溶液あるいは混合物あるいは類似の試薬のごとき活性水素を含む物質で処理することによつて回収される。

最終生成物の性質は、出発物質の分子量と多官能性シリコンハライド処理剤の量および量とを要することによつて可変的に変化する。この方法で製造された高い軟さを含む生成物は、その他の種の重合体と配合され、改良された性質を有する組成物を得ることが出来る。たとえば、本発明の反転型分れ重合体は、本質的に直鎖形のシス-ポリブタジエンと配合し、そのシス-ポリブタジエンの低温脆性を減少することができる。低温脆性における改良は、非常に少量の処理剤によつて得られる。100部の重合体当りの部で表わされる用いられた量は、通常小さい。この方法で表わされた量は、勿論用いられる特定の処理剤に依存するが、一般に重合体100部当り1重量部より小さく、通常、0.5重量部あるいはそれ以下の多官能性シリコンハライド処理剤は、所望の結果を得るために十分である。液体から非常に低いムーネイゴムまでの

範囲の重合体は、任意の低温脆性はあるが、良い加工と加硫との性質を有するならば、非常に少量でゴムに置き換え得る。ブタジエンとステレンとで得られるときブロック共重合体は、この方法で製造される時、通常高い粗性物の引っぱり強さを有する。この重合体の低温脆性は著しく減少するため、SBRゴムになされるように油を混入して、良い物理的性質を有するより低いコストのエラストマーを得ることが出来る。油展開放射型ブタジエンは、得られる低温脆性と良い加工性を示す。

本発明の利点をさらに説明するために、次の実施例が示される。ここで与えられた条件と割合とは説明のためだけである。

実施例1

二種の放射型ポリブタジエン重合体は、1000部のシクロヘキサン中に100重量部のブタジエンと開始剤としてブチルリチウムとを用いることによつて製造された。最初の実験では、開始剤水溶液では1.2ミリモルであり、第2の実験では2.8

であつた。各場合の重合温度は、223°であり時間は4時間であつた。

両方の実験は、重合温度でメチルトリクロロシランでさらに処理された。最初の実験では処理剤の量は、1.3ミリ当量(0.43ミリモルあるいは0.065部)であり、一万部の実験ではその量は2.2ミリ当量(0.73ミリモルあるいは0.11部)であつた。これらの単位は、100部の単量体基準とする。60時間後、ムーネイ値(2/2°でM1-4)が7.6を有する重合体が最初の実験から回収され、第2の実験では16時間後2.5ムーネイの重合体が回収された。これらの重合体は、それらのトルエン溶液の50/50混合物で配合されムーネイ値3.8の重合体を生成する。

次のデータでは、前記放射型重合体では重合開始剤としてブチルリチウムによつて製造されるが、多機能開始剤では処理されない直鎖状ポリブタジエンと比較される。また市販のオルガノリチウムによつて開始されたポリブタジエンも比較のために示される。

三種類の重合体は、すべて実施例1の処法を用いて配合された。

配合処法	重量部
重合体	100
高粘度油アタック	50
酸化亜鉛	3
ステアリン酸	1
フレキサミン(1)(Flaxamine)	1
樹脂7310(2)	5
フィルリッチ5(3)(Philrich)	5
イオウ	1.75
MOBS スペシャル(4)(MOBS Special)	1.1

- (1) 65% 複合ジアリールアミン-ケトン反応生成物と35% N、N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンを含む物理的混合物
- (2) 熱と光に安定な不均化淡色ロジン
- (3) 芳香族油
- (4) N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアジリサルフェンアマイド

	低圧ポリ ブタジエン	高圧ポリ ブタジエン	市販ポリ ブタジエン
屈折率の測定(2/27での測定)	38.0	31.5	35
低圧法、ガラス板法	2.35	6.30	7.66
配合物A-41(2/27での測定-1/2)	32.7	32.2	40.5
250°Fで押し出し			
インチ/分	75.5	63	53
分/分	1/4	1/37	89
見掛け(ガースイ)	12	10	74

三種類の重合体は、すべて30°Fで30分間硬化され、良好で実感的に得しい物理的性質を有する事を見出した。前記のデータは、放射重合体が低温硬化抵抗性および押し出し可能性においてその他の重合体よりもはるかにすぐれている事を示す。

実施例 2

1, 3-ブタジエンとステレンとの共重合体は、次の過程を用いて製造された。

	重量部
ブタジエン	75
ステレン	25
シクロヘキサン	1000
テトラヒドロフラン	1.5
ニオブテリウム	可 変
硬化率、%	100
時 間	3
温 度、°F	122

テトラヒドロフランは、でたために共重合を促すために加え、重合の完了後、過剰剤を加え、反応混合物を2時間以上の間122°Fに維持した。1系列の実験では、重合を停止させ、多量に過剰剤を用いず過剰のイソプロピルアルコールを加えることにより重合体を回収した。過剰剤とは重合体とを用いる実験では、重合体は、前の実験例に記述のごとくアルコールで硬化することにより実感的に回収された。開始剤水準、過剰剤および重合体の性質は、次の表に示される。

実験 番号	開始剤 水準 (mm)	処 理 型	薬剤量 (mm) (1)	固 有 粘 度 (2)	ムーネイ (2/2P でのML-4)	低粘度流れ (mg/分)
1	1.1	な し		2.23	110	2.2
2	1.2	な し		1.75	32	6.1
3	1.3	SiO ₂	0.8	2.16	94	0
4	1.4	な し		1.58	32	9.4
5	1.4	SiO ₂	0.9	2.22	98	0
6	1.5	な し		1.30	14	21.3
7	1.5	SiO ₂	1.0	1.97	70	0
8	1.6	な し		1.13	9	19.8
9	1.6	SiO ₂	1.1	1.77	56	0
10	1.8	な し		1.06	6	22.6
11	1.8	SiO ₂	1.3	1.83	54	0.5
12	1.9	SiO ₂	1.4	1.66	43	0.3
13	2.0	SiO ₂	1.5	1.66	39	0.3

(1) 単量体 100 相当りのモリ当量

(2) すべての重合体はゲルを含んでいなかった

前記のデータは、種々の粘度の重合体が、低粘度流れを問題とすることなしに開始剤水準と処置剤との選択によつて製造され得ることを示す。実験 1 は、処置剤を用いることなしに低粘度流れの問題が非常に高い粘度の重合体にさえも存在することを示す。他方において低ムーネイゴムは、より高い開始剤水準と多量乾閉処置剤とを用いることによつて実質的により低い低粘度流れを有するように製造され得る（実験 1 ナー 20）。実験 2, 4, 6, 8 および 10 は、処置剤を用いずにより低いムーネイの重合体を製造する試みは生成物の低粘度流れの傾向を増加することを示す。

前記のデータは、標準ゴム試験法が加工性と物理的性質とを決定するために用いられた。ムーネイ粘度は、ASTM D-2737-57T によつて決定された。固有粘度は、トルエン 100 cc 中の針金の籠の中に 0.1 g の重合体を置き、その重合体を約 5 cc で 24 時間放置することによつて決定された。その籠をさらに取り除き溶液を濾過した。次に、その溶液を 2 cc でメダリヤ粘度

計を通し、その粘度計は、トルエンで校正した。固有粘度は、相対粘度の自然対数を最初の試料の直線から割つて計算される。相対粘度は、重合体溶液の粘度とトルエンのそれとの比である。

他に何も記載しなければ、低粘度流れは、重合体を 3.5 プサイの圧力と 1.22 下の粘度で 4 インチの穴を押し出すことによつて測定された。10 分間定常状態に到達させた後、押し出し速度が測定されその値が cc/分の単位で記録された。低粘度流れを決定するガラス板法では、0.450 × 0.450 インチの 4 個のシリンダーがゴムの圧縮成機から切り取られ、平均 26-27 g の 2 個の 3 × 4 インチのガラス板の間に垂直に置いた。円筒はそのガラス板の中心に 1.5 × 2 インチの矩形の肉に置きそのようにして作られたサンドイッチを 160 g の 3 × 4 インチの鉛板によつて押圧した。80 下に 18 時間放置後、その押圧物は、取り除かれ、円筒と先端の板との間の増加した接触面を測定した。記録された低粘度流れは、ゴム円筒とガラス板との最終の接触面と最初の接触面との比である。

よ 特許請求の範囲

(本特許は、液体炭化水素中において、)

オルガノポリシリウム開始剤の存在下に共投

シエンあるいはビニリデン置換芳香族化合物である
 少なくとも1種の単量体を重合させ、得られたリ
 テウム末端重合体と、シリコンテトラハライド化
 合物またはトリハロシラン化合物の、リテウム末
 端重合体のリテウムを基準として、0.1～約1.5
 当量とを反応させ、これによつて前記シリコン化
 合物と、多数の重合体分子との間の反応により枝
 分れ重合体を生成させることを特徴とする、枝分
 れ重合体の製造方法。

代理人 機 材

成ス

予不承認
字記入